

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-060723

(43)Date of publication of application : 05.03.1999

(51)Int.Cl.

C08G 65/32
C08G 18/70
C08G 65/10
C08G 65/48
C08K 5/54
C08L 71/02

(21)Application number : 09-222813

(71)Applicant : MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing : 19.08.1997

(72)Inventor : YAMAZAKI SATOSHI
OSADA TOMOHIRO
NOBORI TADAHITO
TAKAGI USAJI
AOKI MASAOKI
IZUKAWA TSUKURU

(54) PRODUCTION OF POLYALKYLENE OXIDE POLYMER AND MOISTURE-CURING COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject polymer that is useful as a raw material for adhesive, coating and the like with excellent productivity in no need of complicated processes by converting the hydroxyl groups in polyol containing a specific amount of polyoxyalkylene polyol prepared by a specific production process to an unsaturated group.

SOLUTION: In the presence of catalyst of tetrakis[tris(dimethylamino) phosphoranilydenamino] phosphonium hydroxide, an alkylene oxide as propylene oxide is polyaddition-polymerized to an active hydrogen-bearing compound as dipropylene glycol. Then, the hydroxyl groups on the polyol containing 60-100 wt.% of the resultant polyoxyalkylene polyol are converted to alkali or alkaline earth metal alkoxide and the alkoxides are allowed to react with a compound bearing an unsaturated group to convert it to an unsaturated group whereby the objective polymer useful as a starting material for a sealing material is obtained.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開平11-60723

(43)公開日 平成11年(1999) 3 月 5 日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 G 65/32		C 0 8 G 65/32
18/70		18/70
65/10		65/10
65/48		65/48
C 0 8 K 5/54		C 0 8 K 5/54
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 23 頁) 最終頁に続く		
(21)出願番号	特願平9-222813	(71)出願人 000003887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成9年(1997) 8 月19日	(72)発明者 山崎 聡 愛知県名古屋市長区丹後通2丁目1番地 三井東圧化学株式会社内
		(72)発明者 長田 智博 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		(72)発明者 昇 忠仁 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリアルキレンオキサイド重合体の製造方法および湿気硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】 生産性に優れ、低粘度で着色のない高分子量のポリオキシアルキレンポリオールを用いた不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体の製造方法、該重合体に特定の構造を有するケイ素化合物を反応させた加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体の製造方法、および該重合体を硬化成分とする力学物性に優れた湿気硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 ホスファゼニウム化合物を触媒とし、活性水素化合物にアルキレンオキサイドの付加重合を行ったポリオキシアルキレンポリオール中の水酸基を不飽和基に変換し、さらに特定の構造を有したケイ素化合物と反応させる。

(2)

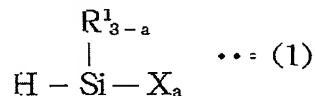
特開平11-60723

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (工程1) ホスファゼニウム化合物を触媒として活性水素化合物にアルキレンオキシドを付加重合したポリオキシアルキレンポリオール製造工程、
(工程2) 工程1で得られたポリオキシアルキレンポリオールを60～100重量%含むポリオール中の水酸基を不飽和基に変換する工程、からなることを特徴とする不飽和基末端ポリアルキレンオキシド重合体の製造方法。

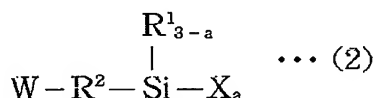
【請求項2】 (工程3) ホスファゼニウム化合物を触媒として活性水素化合物にアルキレンオキシドを付加重合したポリオキシアルキレンポリオール製造工程、
(工程4) 工程3で得られたポリオキシアルキレンポリオールを60～100重量%含むポリオール中の水酸基を不飽和基に変換する工程、
(工程5) 工程4で得られた不飽和基末端ポリアルキレンオキシド重合体を化学式(1)〔化1〕

【化1】



〔化学式(1)中のR¹は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基またはハロゲン化炭化水素基で、R¹が2個存在する時は、R¹は互いに異なってもよい。Xは水酸基または加水分解性基であり、Xが2個以上存在する時は、Xは互いに異なってもよい。aは1～3の整数である。〕、または、化学式(2)〔化2〕

【化2】



〔化学式(2)中のR¹は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基またはハロゲン化炭化水素基で、R¹が2個存在する時は、R¹は互いに異なってもよい。Xは水酸基または加水分解性基であり、Xが2個以上存在する時は、Xは互いに異なってもよい。aは1～3の整数である。R²は炭素数1～20の2価の有機基で、Wはメルカプト基である。〕で表されるケイ素化合物の少なくとも1種の化合物と反応させる工程、からなることを特徴とする加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキシド重合体の製造方法。

【請求項3】 請求項2記載の方法で製造された加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキシド重合体を硬化成分とすることを特徴とする湿気硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は生産性に優れたポリ

アルキレンオキシド重合体の製造方法およびそれを含む湿気硬化性組成物に関する。詳しくは、本発明は不飽和基末端ポリアルキレンオキシド重合体の製造方法、加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキシド重合体の製造方法、および該加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキシド重合体を硬化成分とする湿気硬化性組成物に関する。加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキシド重合体を硬化成分とする湿気硬化性組成物は一液および二液型シーリング材、塗料、床材、接着剤、ローラー等の工業部品等に利用されている。

【0002】

【従来の技術】 不飽和基末端ポリアルキレンオキシド重合体は、硬化触媒の存在下、分子量延長反応と架橋反応が促進されゴム状弾性体となる。また、不飽和基末端に加水分解性基を導入した加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキシド重合体も、水分および硬化触媒により分子量延長反応と架橋反応が促進されシロキサン結合を有したゴム状弾性体となる。これらの硬化物には柔軟性、変性追随性、耐水性などの特性が要求されるため、前述したポリアルキレンオキシド重合体の原料にはプロピレンオキシドを主モノマーとしたポリオキシアルキレンポリオールが広く使用されている。ポリオキシアルキレンポリオールは、通常、水酸化カリウム(以下、KOHと略する。)触媒の存在下、活性水素化合物にアルキレンオキシドを付加重合して工業的規模で生産されているが、プロピレンオキシドの場合、分子量の増加とともにプロピレンオキシドの副反応が顕著となり、主反応である分子量生長反応が抑制される。そのため、市販されているプロピレンオキシド副反応物が少ないポリオキシプロピレングリオールの最大分子量は約3000であり、このようなポリオールを原料とした加水分解性ケイ素基含有重合体による硬化物では柔軟性、伸長性等の力学物性が低下することが知られている。これらの問題点を解消するために、高分子量のポリオキシアルキレンポリオール製造方法に関する検討がなされてきた。

【0003】 特許第2558165号公報には、主鎖が式-R¹-O- (式中-R¹-は炭素数が2～8である2価のアルキレン基)で示される繰り返し単位よりなり、末端に水酸基を有するポリアルキレンオキシドを原料とし、これにアルカリ金属および/又は水と反応してアルカリ金属水酸化物を生成するアルカリ金属化合物を加えて、末端水酸基をアルカリ金属アルコキシド化し、次に多価ハロゲン化合物と反応させてポリアルキレンオキシドの分子量を増加させる方法が開示されている。本発明者らが調べた結果、該方法ではポリオキシアルキレンポリオール中の水酸基1当量に対してほぼ当量のアルコキシド化剤(アルカリ金属化合物)を使用しなければ、収率よく高分子量のポリオキシアルキレンポリオールが得られないこと、ならびに末端水酸基のアルコキシ

(3)

特開平11-60723

ド化工程と多価ハロゲン化合物を用いた分子量増大反応工程を要するため、得られるポリオキシアルキレンポリオールは分子量分布が広く、高分子量ポリオキシアルキレンポリオールを製造するためにはかなりの反応時間を要することがわかった。

【0004】特開平9-12863号公報には、複合金属シアン化物錯体 (Double Metal Cyanide complex; 以下、DMCと略する。) を触媒として開始剤にアルキレンオキシドを重合させて得られる水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体から誘導された加水分解性ケイ素基を有し、かつイオン性不純物の総量が50ppm以下である有機重合体、有機スカルボン酸、および有機アミン化合物を含有する室温硬化性組成物が例示されている。該公報には、DMCを使用することにより、従来のアルカリ金属触媒を使用するよりMw/Mnが小さく、より高分子量で、より低粘度の水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体を得ることができることが記載されている(カラム4、1~5行)。しかし、USP5、300、535にはDMCを触媒とした高分子量ポリオキシアルキレンポリオールは粘度が高いため、アクリレート系、ビニルエーテル系の化合物を低粘度化剤として使用することが教示されているうえ(カラム2、5行~カラム4、12行)、特開平8-134203号公報には、DMCを用いるポリアルキレンオキシドの重合では、重合条件幅が狭く、重合制御が容易でないという問題があることが記載されている(カラム2、20~23行)。

【0005】DMCはプロピレンオキシドの重合触媒として優れた性能を示すが、アルキレンオキシドとしてエチレンオキシドを付加重合する場合には、一旦、酸素を含んだガス、過氧化物、硫酸などの酸化剤との反応によりDMCを失活させ、ポリオールから触媒残渣を分別し、更にKOHのようなアルカリ金属水酸化物やそのアルコキシド等を用いてエチレンオキシドを付加重合する必要がある(USP5、144、093、USP5、235、114)。DMC触媒を失活させるために、酸化剤の他にアルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ土類金属アルコキシドを用いる方法(特開平5-508833号公報)、強塩基とイオン交換樹脂による処理法(USP4、355、188)も提案されているが、いずれの方法も製造工程が複雑で経済性が悪い。え、微量の触媒残渣がポリオキシアルキレンポリオールに残存していると加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキシド重合体の貯蔵安定性が悪化する、あるいは硬化触媒の作用を妨害するといった問題がある。

【0006】また、特開平4-59825号公報に記載されているようにDMCを用いてポリエーテル類を製造する場合、イニシエーター(重合開始剤)が低分子量であるとモノエポキシドの反応が起こらない、あるいは反応速度が極めて遅いという問題がある。これらの問題

を解決するため、特開平4-59825号公報ではあらかじめプロピレンオキシドを付加重合したポリオキシプロピレングリコールをその重合開始剤として使用することが提案されているが、使用可能な重合開始剤を制約される上、製造工程が煩雑になる。

【0007】特公平6-13604号公報には、分子末端に不飽和基を含有しかつ分子量分布の狭いポリアルキレンオキシドの製造方法が教示されている。該公報では、プロピレンオキシドのKOH触媒による通常のアニオン重合では、生長末端がプロピレンオキシドモノマーに対し連鎖移動反応を起こすために、3,000以上の分子量をもつポリオキシプロピレングリコールの製造は困難であり、また分子量分布が広くなるという問題を有していること、ならびに3,000以上の分子量をもつポリマーをうるためには、ポリオキシプロピレングリコールの水酸基同士を反応させて分子鎖延長反応を行わなければならないという複雑な反応工程が必要になり、また、狭い分子量分布をもつポリマーをうることも難しいという問題を有していることが記載されている(カラム3、6~18行)。これらの問題を解決するために、該公報では有機アルミニウム化合物とポリフィリンとを反応させてえられる錯体触媒(以下、アルミニウムポリフィリン錯体と略する。)を用いて活性水素含有化合物の存在下でプロピレンオキシドの重合を行うことにより、高分子量で分子量分布の狭いポリプロピレンオキシドを製造する方法が教示されているが、特開平8-134203号公報では、触媒として用いる金属ポリフィリン錯体の影響でポリアルキレンオキシドが着色するなどの問題があることが記載されている(カラム2、12~19行)。本発明者らがアルミニウムポリフィリン錯体を用いてプロピレンオキシドの重合を行った結果、特開平8-134203号公報で教示されているように、該触媒により合成されたポリオキシアルキレンポリオールは着色し易く、また、ポリオキシアルキレンポリオールからの触媒除去が容易でないという問題があり、さらに本発明者らが期待する高分子量のポリオキシアルキレンポリオールを高生産性で収率よく合成することは困難であった。

【0008】KOH触媒、分子量増大反応、DMC触媒およびアルミニウムポリフィリン錯体触媒での高分子量ポリオキシアルキレンポリオール製造方法の問題を解決するために、特開平8-134203号公報では、セシウム系触媒を用いてモノエポキシドを重合させることにより、従来のKOH触媒と同様に簡便な操作で重合可能で、しかもこうして重合したポリアルキレンオキシドに末端不飽和基を導入することによって、高分子量体で分子量分布がせまく、すなわちMw/Mnが1に近く、しかも着色等が少ない、実用性の高い不飽和基末端ポリアルキレンオキシドが得られることが記載されている(カラム2、26~33行)。本発明者らが、セシウ

(4)

特開平11-60723

ム系触媒である水酸化セシウムを用いてプロピレンオキシサイドの重合を行った結果、着色がなく比較的高分子量のポリオキシアルキレンポリオールが得られるが、分子量分布の狭いポリオールを製造するためにはかなりの反応時間を要することがわかった。さらに、前述した各々の方法により重合したポリオキシアルキレンポリオールを用いて不飽和基末端ポリアルキレンオキシサイド重合体ならびに加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキシサイド重合体を合成し、硬化物の物性を調べた結果、本発明者らが期待する力学物性が得られなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、アルキレンオキシサイドの重合において、複雑な工程を経ることなく生産性に優れ、かつ低粘度で着色のない高分子量のポリオキシアルキレンポリオールを得、該ポリオキシアルキレンポリオールを用いた不飽和基末端ポリアルキレンオキシサイド重合体の製造方法、および、該重合体の不飽和基に特定の構造を有するケイ素化合物を反応させた貯蔵安定性に優れた加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキシサイド重合体の製造方法、ならびに、該加水分解性ケイ素基含有重合体を硬化成分とした力学物性に優れた湿気硬化性組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ホスファゼニウム化合物を触媒として、活性水素化合物にアルキレンオキサ

イドの付加重合を行ってポリオキシアルキレンポリオールを製造した後、該ポリオキシアルキレンポリオールを含むポリオール中の水酸基を不飽和基に変換することにより、生産性に優れ、かつ低粘度で高分子量の不飽和基末端ポリアルキレンオキシサイド重合体が見出された。また、該不飽和基末端ポリアルキレンオキシサイド重合体と特定の構造を有するケイ素化合物と反応させることにより、貯蔵安定性に優れた加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキシサイド重合体が見出された。さらに、該加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキシサイド重合体を含む硬化組成物が優れた柔軟性、高伸長性有し、且つ外観が良好な硬化物を与えることを見出した。

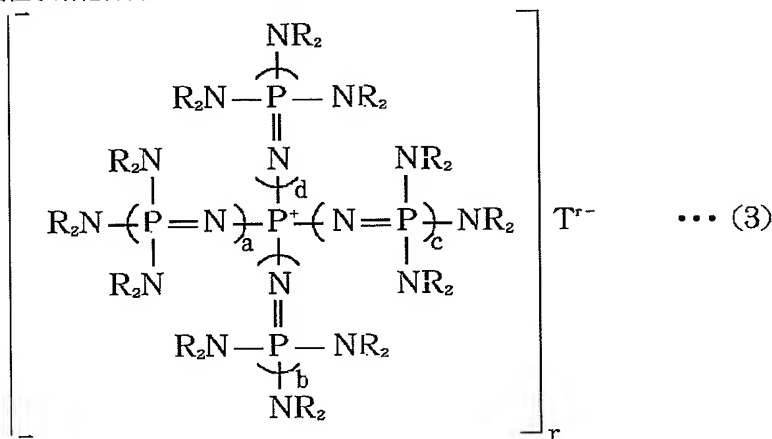
【0011】すなわち、本発明の第一の目的は、(工程1)ホスファゼニウム化合物を触媒として活性水素化合物にアルキレンオキシサイドを付加重合したポリオキシアルキレンポリオールの製造工程、(工程2)工程1で得られたポリオキシアルキレンポリオールを60～100重量%含むポリオール中の水酸基を不飽和基に変換する工程、からなる不飽和基末端ポリアルキレンオキシサイド重合体の製造方法である。

【0012】本発明の第二の目的は、本発明の第一の目的の工程1で用いるホスファゼニウム化合物が化学式

(3)〔化3〕

【0013】

〔化3〕



〔化学式(3)中のa、b、cおよびdは、それぞれ0～3の整数であるが、a、b、cおよびdの全てが同時に0ではない。Rは同種または異種の炭素数1～10個の炭化水素基であり、同一窒素原子上の2個のRが互いに結合して環構造を形成する場合もある。rは1～3の整数であってホスファゼニウムカチオンの数を表し、T

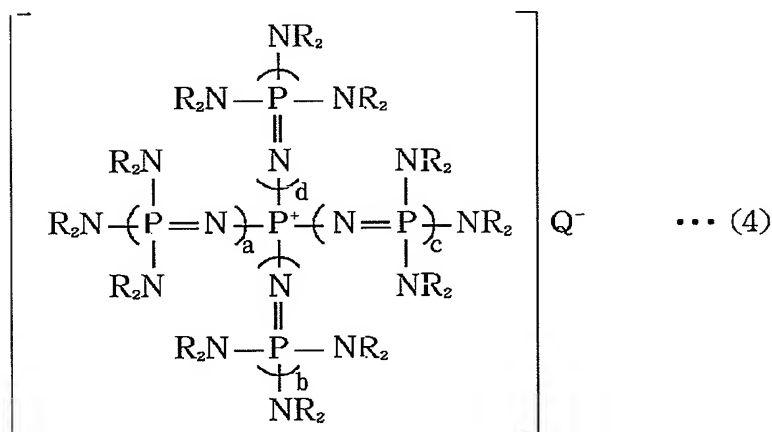
r⁻は価数rの無機アニオンを表す。〕で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩、および活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩の存在下、または、化学式(4)〔化4〕

【0014】

〔化4〕

(5)

特開平11-60723



〔化学式(4)中のa、b、cおよびdは、0～3の整数であるが、a、b、cおよびdの全てが同時に0ではない。Rは同種または異種の炭素数1～10個の炭化水素基であり、同一窒素原子上の2個のRが互いに結合して環構造を形成する場合もある。Q⁻はヒドロキシアニオン、アルコキシアニオン、アリールオキシアニオンまたはカルボキシアニオンを表す。〕で表されるホスファゼニウム化合物である本発明の第一の目的である不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体の製造法である。

【0015】本発明の第三の目的は、ホスファゼニウム化合物と活性水素化合物の存在下に、活性水素化合物1モルに対して化学式(3)または化学式(4)で表されるホスファゼニウム化合物が5×10⁻⁵～1モルの範囲で調製され、反応温度が15～160℃、最大反応圧力が9kgf/cm²(882kPa)である条件下でアルキレンオキサイドの付加重合を行ったポリオキシアルキレンポリオールを60～100重量%含むポリオールを用いる本発明の第一の目的である不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体の製造方法であり、

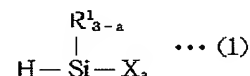
【0016】本発明の第四の目的は、ホスファゼニウム化合物を触媒として活性水素化合物にアルキレンオキサイドを付加重合した水酸基価が2～100mgKOH/gであるポリオキシアルキレンポリオールを用いる本発明の第一の目的である不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体の製造方法である。

【0017】本発明の第五の目的は、ホスファゼニウム化合物を触媒として活性水素化合物にアルキレンオキサイドを付加重合したポリオキシアルキレンポリオールの他に用いるポリオールが、液状ポリブタジエンポリオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエチレンアジベート、ポリカーボネートポリオール、炭化水素系ポリオールおよびヒマシ油系ポリオールから選ばれる少なくとも1種のポリオールである本発明の第一の目的である不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体の製造方法である。

【0018】本発明の第六の目的は、(工程3)ホスファゼニウム化合物を触媒として活性水素化合物にアルキレンオキサイドを付加重合したポリオキシアルキレンポリオールの製造工程、(工程4)工程3で得られたポリオキシアルキレンポリオールを60～100重量%含むポリオール中の水酸基を不飽和基に変換する工程、(工程5)工程4で得られた不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体を化学式(1)〔化5〕

【0019】

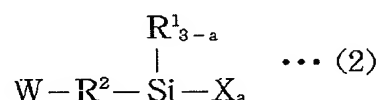
【化5】



〔化学式(1)中のR¹は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基またはハロゲン化炭化水素基で、R¹が2個存在する時は、R¹は互いに異なっているもよい。Xは水酸基または加水分解性基であり、Xが2個以上存在する時は、Xは互いに異なっているもよい。aは1～3の整数である。〕または、化学式(2)〔化6〕

【0020】

【化6】



〔化学式(2)中のR¹は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基またはハロゲン化炭化水素基で、R¹が2個存在する時は、R¹は互いに異なっているもよい。Xは水酸基または加水分解性基であり、Xが2個以上存在する時は、Xは互いに異なっているもよい。aは1～3の整数である。R²は炭素数1～20の2価の有機基で、Wはメルカプト基である。〕で表されるケイ素化合物の少なくとも1種の化合物と反応させる工程、からなることを特徴とする加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体の製造方法である。

(6)

特開平11-60723

【0021】本発明の第七の目的は、本発明の第六の目的の工程3で用いるアルキレンオキサイド付加重合触媒が本発明の第二の目的のホスファゼニウム化合物である本発明の第六の目的の加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体の製造方法である。

【0022】本発明の第八の目的は、本発明の第六の目的の工程4が本発明の第三の目的に記載の方法で製造されたポリオキシアルキレンポリオールを60～100重量%含むポリオールを用いる本発明の第六の目的の加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体の製造方法である。

【0023】本発明の第九の目的は、本発明の第二の目的のホスファゼニウム化合物を触媒として、活性水素化合物にアルキレンオキサイドを付加重合したポリオキシアルキレンポリオールの水酸基価が2～100mg KOH/gである本発明の第六の目的の加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体の製造方法である。

【0024】本発明の第十の目的は、本発明の第六の目的の工程4のホスファゼニウム化合物を触媒として、活性水素化合物にアルキレンオキサイドを付加重合したポリオキシアルキレンポリオールの他に用いるポリオールが、液状ポリブタジエンポリオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエチレンアジペート、ポリカーボネートポリオール、炭化水素系ポリオールおよびヒマシ油系ポリオールから選ばれる少なくとも1種のポリオールである本発明の第六の目的である加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体の製造方法である。

【0025】本発明の第十一の目的は、本発明の第六の目的の工程3で用いたホスファゼニウム化合物由来のリンの含有量が100ppm以下である本発明の第六の目的の加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体の製造方法である。

【0026】本発明の第十二の目的は、本発明の第六の目的で製造された加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体を硬化成分とする湿気硬化性組成物である。

【0027】

【発明の実施の形態】先ず、工程1について説明する。本発明におけるホスファゼニウム化合物は化学式(3)または化学式(4)で表されるホスファゼニウム化合物中のホスファゼニウムカチオンはその正電荷が中心のリン原子上に局在する極限構造式で代表されているが、これ以外に無数の無限構造式が描かれ実際にはその正電荷は全体に非局在化している。

【0028】本発明における化学式(3)または化学式(4)で表されるホスファゼニウムカチオン中のa、b、cおよびdは、それぞれ0～3の整数である。好ましくは0～2の整数である。ただし、いずれの場合も全

てが同時に0ではない。より好ましくはa、b、cおよびdの順序に関わらず、(2, 1, 1, 1)、(1, 1, 1, 1)、(0, 1, 1, 1)、(0, 0, 1, 1)または(0, 0, 0, 1)の組み合わせ中の数である。さらに好ましくは、(1, 1, 1, 1)、(0, 1, 1, 1)、(0, 0, 1, 1)または(0, 0, 0, 1)の組み合わせ中の数である。

【0029】本発明における化学式(3)または化学式(4)で表されるホスファゼニウムカチオン中のRは同種または異種の、炭素数1～10個の炭化水素基であり、具体的には、このRは、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、アリル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、2-ペンチル、1-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2-メチル-1-ブチル、イソペンチル、tert-ペンチル、3-メチル-2-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、4-メチル-2-ペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、1-ヘプチル、3-ヘプチル、1-オクチル、2-オクチル、2-エチル-1-ヘキシル、tert-オクチル、ノニル、デシル、フェニル、4-トルイル、ベンジル、1-フェニルエチルまたは2-フェニルエチル等の脂肪族または芳香族の炭化水素基から選ばれる。これらのうち、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、tert-ブチル、tert-ペンチル、1-オクチルまたはtert-オクチル等の炭素数1～10個の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチル基またはエチル基がより好ましい。

【0030】また、ホスファゼニウムカチオン中の同一窒素原子上の2個のRが結合して環構造を形成する場合の該窒素原子上の2個の炭化水素基は、4～6個の炭素原子からなる主鎖を有する2個の炭化水素基であり(環は窒素原子を含んだ5～7員環となる)、好ましくは例えばテトラメチレン、ペンタメチレンまたはヘキサメチレン等であり、また、それらの主鎖にメチルまたはエチル等のアルキル基が置換したものである。より好ましくは、テトラメチレンまたはペンタメチレン基である。ホスファゼニウムカチオン中の、可能な全ての窒素原子についてこのような環構造をとっていても構わず、一部であってもよい。

【0031】本発明における化学式(3)中のT^{r-}は価数rの無機アニオンを表す。そして、rは1～3の整数である。このような無機アニオンとしては、例えばホウ酸、テトラフルオロホウ酸、シアン化水素酸、チオシアン酸、フッ化水素酸、塩酸またはシュウ化水素酸などのハロゲン化水素酸、硝酸、硫酸、リン酸、亜リン酸、ヘキサフルオロリン酸、炭酸、ヘキサフルオロアンチモン酸、ヘキサフルオロタリウム酸および過塩素酸などの無機アニオンが挙げられる。また、無機アニオンとしてHSO₄⁻、HCO₃⁻もある。場合によっては、これらの無機アニオンはイオン交換反応により互いに交換する

(7)

特開平11-60723

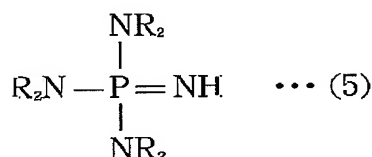
ことができる。これらの無機アニオンのうち、ホウ酸、テトラフルオロホウ酸、ハロゲン化水素酸、リン酸、ヘキサフルオロリン酸および過塩素酸等の無機酸のアニオンが好ましく、塩素アニオンがより好ましい。

【0032】本発明の化学式(3)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩の合成については、その一般的な例として次のような方法が挙げられる。

(a) 五塩化リン1当量と3当量の二置換アミン(HN R₂)を反応させ、さらに1当量のアンモニアを反応させた後、これを塩基で処理して化学式(5)〔化7〕

【0033】

〔化7〕

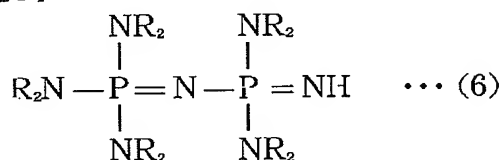


で表される2, 2, 2-トリス(二置換アミノ)-2λ⁵-ホスファゼンを合成する。

【0034】(b) このホスファゼン化合物〔化学式(5)〕とビス(二置換アミノ)ホスフォロクロリデート{(R₂N)₂P(O)Cl}を反応させて得られるビス(二置換アミノ)トリス(二置換アミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフィンオキシドをオキシ塩化リンでクロル化し、次いで、これをアンモニアと反応させた後、塩基で処理して、化学式(6)〔化8〕

【0035】

〔化8〕

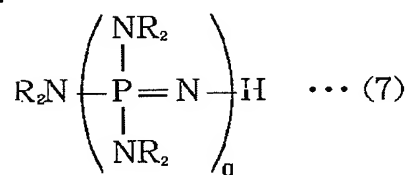


で表される2, 2, 4, 4-ペンタキス(二置換アミノ)-2λ⁵、4λ⁵-ホスファゼンを得る。

【0036】(c) このホスファゼン化合物〔化学式(6)〕を(b)で用いたホスファゼン化合物〔化学式(5)〕の代わりに用い、(b)と同様の操作で反応させることにより、化学式(7)〔化9〕

【0037】

〔化9〕



〔式中、qは0および1~3の整数を表す。qが0の場合は二置換アミンであり、1の場合は化学式(5)の化合物、2の場合は化学式(6)の化合物そして3の場合は(c)で得られたオリゴホスファゼンを表す。〕で表される化合物のうちのqが3であるオリゴホスファゼンを得る。

【0038】(d) 異なるqおよび/またはRの化学式(7)の化合物を順次に、または同一のqおよびRの化学式(7)の化合物を同時に、五塩化リンと4当量反応させることにより、化学式(3)でr=1、Tr=C1⁻である所望のホスファゼニウムカチオンと塩素アニオンとの塩が得られる。塩素アニオン以外の無機アニオンの塩を得たい場合には、通常の方法、例えば、アルカリ金属カチオンと所望の無機アニオンとの塩等で処理する方法やイオン交換樹脂を利用する方法等でイオン交換することができる。このようにして化学式(3)で表される一般的なホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩が得られる。

【0039】化学式(3)とともに共存させる活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩とは、活性水素化合物の活性水素が水素イオンとして解離してアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属イオンと置き換わった形の塩である。そのような塩を与える活性水素化合物としては、アリルアルコール、プロピニルアルコール等の1価の不飽和基含有アルコール類、2価以上のアルコール類、フェノール化合物、ポリアミン、アルカノールアミンなどが好ましい。例えば、水、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-アロパングジオール、1, 4-シクロヘキサングジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、メチルペンタジオール、1, 6-ヘキサングジオール、1, 4-シクロヘキサングジオール等の2価アルコール類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン類、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、グルコース、ソルビトール、蔗糖、メチルグリコシド等の多価アルコール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、レゾルシン、ハイドロキノン等のフェノール化合物、エチレンジアミン、ジ(2-アミノエチル)アミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族アミン類等が挙げられる。

【0040】あるいは分子量100~1000のポリエチレングリコールも使用できる。これらの活性水素化合物は2種以上併用して使用することもできる。さらにこれらの活性水素化合物に従来公知の方法でアルキレンオキサイドを活性水素基1当量あたり約2~8モル付加重合して得られる化合物も使用できる。これらの活性水素

(8)

特開平11-60723

化合物で好ましくは、1分子中に1～4個の活性水素基を有する化合物である。

【0041】これらの活性水素化合物からそれらのアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩を得るには、該活性水素化合物とアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属類から選ばれた金属または塩基性アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の化合物とを反応させる通常の方法が用いられる。アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属類から選ばれた金属としては、金属リチウム、金属ナトリウム、金属カリウム、金属セシウム、金属ルビジウム、金属マグネシウム、金属カルシウム、金属ストロンチウムまたは金属バリウム等が挙げられ、塩基性アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の化合物としては、ナトリウムアミド、カリウムアミド、マグネシウムアミドまたはバリウムアミド等のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のアミド類であり、*n*-プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、ビニルリチウム、シクロペンタジエニルリチウム、エチルナトリウム、*n*-ブチルナトリウム、フェニルナトリウム、シクロペンタジエニルナトリウム、エチルカリウム、シクロペンタジエニルカリウム、フェニルカリウム、ベンジルカリウム、ジエチルマグネシウム、エチルイソプロピルマグネシウム、ジ-*n*-ブチルマグネシウム、ジ-*tert*-ブチルマグネシウム、臭化ビニルマグネシウム、臭化フェニルマグネシウム、ジシクロペンタジエニルマグネシウム、ジメチルカルシウム、カリウムアセチリド、臭化エチルストロンチウム、ヨウ化フェニルバリウム等の有機アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の化合物であり、ナトリウムヒドリド、カリウムヒドリド、カルシウムヒドリド等のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のヒドリド化合物であり、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウムまたは水酸化バリウム等のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物であり、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムまたは炭酸バリウム等のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の炭酸塩であり、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素セシウムなどの炭酸水素塩等である。

【0042】これらのアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属類から選ばれた金属、または塩基性アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の化合物は、活性水素化合物の酸性の強さに応じて選ばれる。また、このようにして得られた活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩が塩基性アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の化合物として作用し、他の活性水素化合物をそのアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩となし得る場合もある。

【0043】複数の活性水素を有する活性水素化合物に

おいては、それらの活性水素の全てが離脱してアルカリ金属類もしくはアルカリ土類金属類から選ばれた金属または塩基性アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の化合物によってアニオンに導かれる場合もあるが、その一部だけが離脱してアニオンとなる場合もある。これらの活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩のうち、活性水素化合物のアルカリ金属塩が好ましく、その活性水素化合物のアルカリ金属塩のカチオンは、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムまたはセシウムから選ばれるカチオンがより好ましい。

【0044】化学式(3)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩および活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩の存在下にアルキレンオキシサイドを付加重合させる。この際、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のカチオンと無機アニオンとの塩が副生するが、この副生塩が重合反応を阻害する場合は、重合反応に先立ちこれを濾過等の方法で除去しておくこともできる。

【0045】また、化学式(3)で表される塩と活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩から導かれる活性水素化合物のホスファゼニウム塩を予め単離し、これの存在下にアルキレンオキシサイドを重合させることもできる。

【0046】予めこの活性水素化合物のホスファゼニウム塩を得る方法としては、化学式(3)で表される塩と活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩とを反応させるが、その2種類の塩の使用比については目的の塩が生成する限り特に制限はなく、何れかの塩が過剰にあっても特に問題がない。通常、活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩の使用量は、ホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩の1当量に対して、0.2～5当量であり、好ましくは0.5～3当量であり、より好ましくは0.7～1.5当量の範囲である。

【0047】両者の接触を効果的にするために溶媒を使用することも可能である。それらの溶媒としては、反応を阻害しなければいかなる溶媒でも構わないが、例えば、水、メタノール、エタノールまたはプロパノール等のアルコール類、アセトンまたはメチルエチルケトン等のケトン類、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンまたはキシレン等の脂肪族または芳香族の炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、プロモホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、オルトジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、酢酸エチル、プロピオン酸メチルまたは安息香酸メチル等のエステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテルまたはトリエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、アセトニトリルまたはプロピオニトリル等のニトリル類、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、ジメ

(9)

特開平11-60723

チルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミドまたは1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の極性非プロトン溶媒等が挙げられる。これらの溶媒は、反応に用いる原料の塩の化学的安定性に応じて選ばれる。好ましくは、ベンゼン、トルエンまたはキシレン等の芳香族炭化水素類であり、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサンまたはエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類であり、アセトニトリル等のニトリル類であり、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミドまたは1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の極性非プロトン溶媒等である。溶媒は、単独でも2種以上混合して使用しても良い。原料の塩が溶解していることが好ましいが、懸濁状態でも構わない。この反応の温度は用いる塩の種類、量および濃度等により様ではないが、通常150℃以下であり、好ましくは-78〜80℃、より好ましくは0〜50℃の範囲である。反応圧力は減圧、常圧および加圧の何れでも実施できるが、好ましくは0.1〜10 kgf/cm² (絶対圧、以下同様 9.8〜980 kPa) であり、より好ましくは1〜3 kgf/cm² (9.8〜294 kPa) の範囲である。反応時間は、通常1分〜24時間の範囲であり、好ましくは1分〜10時間、より好ましくは5分〜6時間である。

【0048】この反応液から、目的の活性水素化合物のホスファゼニウム塩を単離する場合には、常套の手段を組み合わせた常用の方法が用いられる。目的の塩の種類、用いた2種の原料の塩の種類や過剰率、用いた溶媒の種類や量などにより、その方法は様ではない。通常、副生するアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のカチオンと無機アニオンとの塩は固体として析出しているので、そのままあるいは若干の濃縮を行った後、ろ過や遠心分離等の方法で固液分離してこれを除き、液を濃縮乾固して目的の塩を得ることができる。副生する塩が濃縮してもなお溶解している場合には、そのままあるいは濃縮後に貧溶媒を加え副生塩または目的の塩の何れかを析出させたり、または濃縮乾固後、一方を抽出する等の方法で分離することができる。過剰に使用した方の原料の塩が目的の塩に多量に混入している場合には、そのままあるいは再溶解後に好適な他の溶媒で抽出し、これらを分離することができる。さらに、必要であれば再結晶またはカラムクロマトグラフィー等で精製することもできる。目的の塩は通常中、高粘度の液体または固体として得られる。

【0049】化学式(3)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩および活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩の存在下に、アルキレンオキシサイドを付加重合させる。この時、活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩またはそれから導かれる活性水素化合物のホス

ファゼニウム塩を構成する活性水素化合物と同種または異種の活性水素化合物を反応系に存在させてもよい。塩を存在させる場合のその量は、特に制限がないが、アルキレンオキシサイド1モルに対して、 1×10^{-15} 〜 5×10^{-1} モルであり、好ましくは 1×10^{-7} 〜 1×10^{-1} モルの範囲である。

【0050】本発明のポリオキシアルキレンポリオール製造方法のもう1つの場合、すなわち、化学式(4)で表されるホスファゼニウム化合物と活性水素化合物の存在下、アルキレンオキシサイドを付加重合させてポリオキシアルキレンポリオールを製造する場合について述べる。化学式(4)で表されるホスファゼニウム化合物中のQ⁻は、ヒドロキシアニオン、アルコキシアニオン、アリールオキシアニオンおよびカルボキシアニオンよりなる群から選ばれるアニオンである。

【0051】これらのQ⁻のうち、好ましくは、ヒドロキシアニオンであり、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール等の脂肪族アルコール類から導かれるアルコキシアニオンであり、例えばフェノール、クレゾール等の芳香族ヒドロキシ化合物から導かれるアリールオキシアニオンであり、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸等から導かれるカルボキシアニオンである。

【0052】これらのうち、より好ましくは、ヒドロキシアニオン、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノールなどの低沸点アルキルアルコールから導かれるアルコキシアニオン、またはギ酸、酢酸等のカルボン酸から導かれるカルボキシアニオンである。さらに好ましくは、ヒドロキシアニオン、メトキシアニオン、エトキシアニオンおよび酢酸アニオンである。これらのホスファゼニウム化合物は、単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

【0053】化学式(4)で表されるホスファゼニウム化合物の一般的合成法としては、まず前述した化学式(3)で表される塩を合成する方法と同様にして、化学式(3)でr=1、T⁺=C1⁺であるホスファゼニウムクロライドを合成する。次いでこのホスファゼニウムクロライドを例えばアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、アルコキシド、アリールオキシドまたはカルボキシドで処理する方法やイオン交換樹脂を利用する方法等によりその塩素アニオンを所望のアニオンQ⁻に置き換えることができる。このようにして化学式(4)で表される一般的なホスファゼニウム化合物が得られる。

【0054】化学式(4)と共存させる活性水素化合物は、活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩を与える活性水素化合物として先に詳細に述べたものと同一である。

【0055】化学式(4)で表されるホスファゼニウム化合物と活性水素化合物の存在下、モノエポキシサイド化

(10)

特開平11-60723

合物を付加重合させる本発明の方法においては、通常過剰に用いられる活性水素化合物の過剰分はそのまま残存するが、この他に、水、アルコール、芳香族ヒドロキシ化合物またはカルボン酸はホスファゼニウム化合物の種類に応じて副生する。必要であれば、これらの副生物をアルキレンオキシドの付加重合反応に先だって除去しておく。その方法としては、それらの副生物の物性に依拠して、加熱もしくは減圧で留去する方法、不活性気体を通ずる方法または吸着剤を用いる方法などの常用の方法が用いられる。

【0056】ホスファゼニウム化合物の存在下、活性水素化合物へ付加重合させるアルキレンオキシドとしては、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン、メチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、sec-ブチルフェノールグリシジルエーテル、2-メチルオクチルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、トリフルオロプロピレンオキシドなどが挙げられる。これらは2種以上併用してもよい。これらのうち、好ましくはプロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、エチレンオキシドである。特に好ましくはプロピレンオキシド、エチレンオキシドである。

【0057】本発明におけるポリオキシアルキレンポリオール製造に際しては、通常、以下の条件で行う。すなわち、活性水素化合物1モルに対する化学式(3)または化学式(4)で表されるホスファゼニウム化合物は $5 \times 10^{-5} \sim 1$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-2}$ モルの範囲である。ポリオキシアルキレンポリオールを高分子量化する際には、活性水素化合物に対するホスファゼニウム化合物の濃度を上記範囲内で高めることが好ましい。活性水素化合物1モルに対して化学式(3)または化学式(4)で表されるホスファゼニウム化合物が 5×10^{-5} モルより低い場合には、アルキレンオキシドの重合速度が低下し、ポリオキシアルキレンポリオールの製造時間が長くなる。活性水素化合物1モルに対して化学式(3)または化学式(4)で表されるホスファゼニウム化合物が1モルより多くなると、ポリアルキレンオキシド重合体の製造コストに占めるホスファゼニウム化合物のコストが高くなる。

【0058】また、アルキレンオキシドの反応温度は、通常 $15 \sim 160^\circ\text{C}$ 、好ましくは $40 \sim 150^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $50 \sim 130^\circ\text{C}$ の範囲である。アルキレンオキシドの反応温度を上記範囲内で低い温度で行う場合は、活性水素化合物に対するホスファゼニウム化合物の濃度を先に述べた範囲内で高めることが好まし

い。耐圧反応機に仕込んだホスファゼニウム化合物を触媒とする活性水素化合物へのアルキレンオキシド供給方法は、必要量のアルキレンオキシドの一部を一括して供給する方法、または連続的にもしくは間欠的にアルキレンオキシドを供給する方法が用いられる。必要量のアルキレンオキシドの一部を一括して供給する方法においては、アルキレンオキシド重合反応初期の反応温度は上記範囲内でより低温側とし、アルキレンオキシド装入後に次第に反応温度を上昇する方法が好ましい。反応温度が 15°C より低い場合には、アルキレンオキシドの重合速度が低下し、ポリオキシアルキレンポリオールの製造時間が長くなる。反応温度が 160°C を越えるとアルキレンオキシドとしてプロピレンオキシドを用いた場合、ポリオキシアルキレンポリオールの分子量分布が広がる。

【0059】アルキレンオキシドの反応時の最大圧力は 9 kg f/cm^2 (882 kPa 、絶対圧、以下同様)が好適である。通常、耐圧反応機によりアルキレンオキシドの反応が行われる。アルキレンオキシドの反応は減圧状態から開始しても、大気圧の状態から開始してもよい。大気圧状態から反応を開始する場合には、窒素またはヘリウム等の不活性気体存在下で行うことが望ましい。アルキレンオキシドの最大反応圧力が 9 kg f/cm^2 (882 kPa)を越えるとポリオキシアルキレンポリオールの分子量分布が広がる。最大反応圧力として好ましくは 8 kg f/cm^2 (784 kPa)、より好ましくは 6 kg f/cm^2 (588 kPa)である。アルキレンオキシドとして、プロピレンオキシドを用いる場合には、最大反応圧力は 6 kg f/cm^2 (588 kPa)が好ましい。アルキレンオキシド付加重合反応に際して、必要ならば溶媒を使用することもできる。使用する場合は溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ペプタン等の脂肪族炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類またはジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒等である。溶媒を使用する場合には、ポリオキシアルキレンポリオールの製造コストを上げないためにも、製造後に溶媒を回収し再利用する方法が望ましい。

【0060】前述した方法により製造されたポリオキシアルキレンポリオールの水酸基価(以降、OHVと略する。)は $2 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ である。好ましくは、 $5 \sim 80 \text{ mg KOH/g}$ で、より好ましくは $8 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ である。OHVが 2 mg KOH/g より小さくなると、ポリオキシアルキレンポリオールの製造時間が長くなる。OHVが 100 mg KOH/g より大きくなると、我々が着目しているポリオキシアルキレンポリオールの分子量分布は従来のKOH触媒系で得られるポリオキシアルキレンポリオールと有意差がなくなる。

(1 1)

特開平 1 1 - 6 0 7 2 3

【0061】本発明のホスファゼニウム化合物を触媒としたポリオキシアルキレンポリオールにおけるプロピレンオキサイド付加重合によるヘッドトウテイル（Head-to-Tail）結合選択率は95%以上である。ヘッドトウテイル（Head-to-Tail）結合選択率が95%より少なくなるとポリオキシアルキレンポリオールの粘度が上昇する。

【0062】ホスファゼニウム化合物を触媒として活性水素化合物にアルキレンオキサイドを付加重合した後、ポリオキシアルキレンポリオールからホスファゼニウム化合物の除去操作を行わなくても工程2で使用できる。ホスファゼニウム化合物をポリオキシアルキレンポリオールから除去する場合は、通常、塩酸、リン酸、硝酸、ピロリン酸、酸性ピロリン酸ナトリウム、硫酸等の無機塩、ギ酸、酢酸、シュウ酸、コハク酸、フタル酸、マレイン酸、サリチル酸等の有機酸、二酸化炭素から選ばれる少なくとも1種類の中和剤により処理する方法、イオン交換樹脂によるホスファゼニウム化合物の吸着除去方法、あるいはトミックスシリーズ、例えばトミックスAD-600、トミックスAD-700（富田製薬製）、キョワードシリーズ、例えばキョワード400、キョワード500、キョワード600、キョワード700（協和化学工業製）、MAGNESOL（DALLAS社製）等各種の商品名で市販されている吸着剤により処理する方法、さらに前述した中和処理と吸着剤を併用する方法によりホスファゼニウム化合物を除去して使用する。また、水、ポリオキシアルキレンポリオールに不活性な有機溶剤、およびそれらの混合物を用いてポリオキシアルキレンポリオールの精製を行った後に使用することもできる。

【0063】続いて、工程2について説明する。工程2は、前述した工程1で得られたポリオキシアルキレンポリオールを60～100重量%含むポリオール中の水酸基を不飽和基に変換する工程である。

【0064】本発明のホスファゼニウム化合物を触媒としたポリオキシアルキレンポリオールの他に用いるポリオールは、液状ポリブタジエンポリオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエチレンアジベート、ポリカーボネートポリオール、炭化水素系ポリオールおよびヒマシ油系ポリオールから選ばれる少なくとも1種のポリオールである。この中で好ましいポリオールは、液状ポリブタジエンポリオール、ポリテトラメチレングリコールである。これらのポリオールの分子量は1000～10,000の範囲である。本発明のホスファゼニウム化合物を触媒としたポリオキシアルキレンポリオールが60重量%より少なくなると、得られるポリアルキレンオキサイド重合体の柔軟性、伸長性等の力学物性が低下する。

【0065】ポリオール中の水酸基を不飽和基に変換するには、例えば、水酸基をアルカリ金属もしくはアルカ

リ土類金属のアルコキシドとし、次いで不飽和基を有する化合物と反応させる方法が具体的に例示できるが、該方法のみに限定されるものでない。

【0066】ポリオール中の水酸基をアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のアルコキシドに変換する際に用いられる化合物としては、金属リチウム、金属ナトリウム、金属カリウム、金属セシウム、金属ルビジウム、金属マグネシウム、金属カルシウム、金属ストロンチウムまたは金属バリウム等が挙げられ、塩基性アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の化合物としては、ナトリウムアミド、カリウムアミド、マグネシウムアミドまたはバリウムアミド等のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のアミド類であり、*n*-プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、ビニルリチウム、シクロペンタジエニルリチウム、エチニルナトリウム、*n*-ブチルナトリウム、フェニルナトリウム、シクロペンタジエニルナトリウム、エチルカリウム、シクロペンタジエニルカリウム、フェニルカリウム、ベンジルカリウム、ジエチルマグネシウム、エチルイソプロピルマグネシウム、ジ-*n*-ブチルマグネシウム、ジ-*tert*-ブチルマグネシウム、臭化ビニルマグネシウム、臭化フェニルマグネシウム、ジシクロペンタジエニルマグネシウム、ジメチルカルシウム、カリウムアセチリド、臭化エチルストロンチウム、ヨウ化フェニルバリウム等の有機アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の化合物であり、ナトリウムヒドリド、カリウムヒドリド、カルシウムヒドリド等のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のヒドリド化合物であり、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウムまたは水酸化バリウム等のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物であり、水素化ナトリウム、水素化カリウム等のアルカリ金属水素化物、ナトリウムメチラート、カリウムメチラート、セシウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムエチラート、セシウムエチラート等のアルカリ金属アルコキシド、あるいは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムまたは炭酸バリウム等のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の炭酸塩であり、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素セシウムなどの炭酸水素塩等が挙げられる。これらの化合物の中で好ましくは、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属水素化物およびアルカリ金属アルコキシドであり、最も好ましくは水素化ナトリウム、水素化カリウム等のアルカリ金属水素化物とナトリウムメチラート、カリウムメチラート、セシウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムエチラート、セシウムエチラート等のアルカリ金属アルコキシドである。

【0067】ポリオール中の水酸基1当量に対して、使

(12)

特開平11-60723

用するアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属化合物は、通常、0.8～1.5当量、好ましくは0.9～1.4当量、最も好ましくは0.95～1.3当量である。アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属化合物の使用量がポリオール中の水酸基1当量に対して0.8当量より少ないと、不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体中の水酸基の残存率が高くなる。また、1.5当量より多くなると不飽和基を有する化合物と反応させた後の金属除去工程等で副生塩が多くなる。

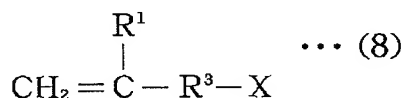
【0068】水酸基をアルコキシド基に変換する反応条件は、特に限定されるものでないが、通常、反応温度50～150℃、圧力は50mmHg abs. (6650 Pa) 以下、より好ましくは20mmHg abs. (2660 Pa) 以下、最も好ましくは10mmHg abs. (1330 Pa) 以下である。反応時間は反応スケールにもよるが、通常、1時間～10時間行う。

【0069】ポリオール中の水酸基をアルコキシド基の変換した後に、不飽和基を有する化合物と反応させる。不飽和基を有する化合物としては、例えば、化学式

(8) [化10]

【0070】

【化10】



〔化学式(8)中、R¹は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基である。R³は2価の有機基、Xはハロゲン原子である。〕が例示される。このような化合物の例としては、アリルクロライド、アリルブロマイド、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(ブロモメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ブテニル(クロロメチル)エーテル、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼン等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上併用して用いてもよい。

【0071】不飽和基を有する化合物の使用量はポリオール中の水酸基1当量に対して0.8～1.9モル、好ましくは0.85～1.7モル、最も好ましくは0.9～1.5モルである。ポリオール中の水酸基1当量に対して該化合物の使用量が0.8モルより少ないと不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体中の不飽和基含有量が低下する。一方、1.9モルより多くなると未反応の不飽和基を有する化合物が多くなる。

【0072】アルコキシド基末端ポリアルキレンオキサイド重合体と不飽和基を有する化合物との反応条件は、特に限定されるものではないが、通常、反応温度が20～160℃、好ましくは、50～150℃、最も好まし

くは70～150℃である。大気圧下もしくは9kg/cm² (882kPa) 以下の加圧下で反応を行う。ポリアルキレンオキサイド重合体の着色を防止する目的で、窒素、ヘリウム等の不活性ガス存在下で反応を行うことが好ましい。重合体の末端アルコキシド基が不飽和基に変換されるまで反応を行う。反応スケールにもよるが、反応時間は通常、1時間～7時間である。

【0073】工程1および工程2を経て不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体が生成するが、ポリアルキレンオキサイド重合体に不飽和基を導入する際に用いたアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属化合物を除去することが好ましい。不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体からのアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属化合物の除去法は、通常、該重合体、水およびアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属化合物に不活性な有機溶剤を用いた酸中和水洗処理法により実施することが好ましい。

【0074】アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属化合物を含有した不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体100重量部に対して該重合体、水およびアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属化合物に不活性な有機溶剤を1～600重量部加え均一に溶解させた後、水を不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体100重量部に対して50～600重量部加え、さらに水層のpHが4以下、好ましくはpHが3以下になるように無機酸あるいは有機酸から選ばれる少なくとも1種類の中和剤を加え攪拌し、分液する方法が好ましいが、不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体、有機溶剤および水を同時に仕込み、所定量の中和剤を添加しても構わない。

【0075】使用する有機溶剤としては、不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体、水およびアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属化合物に不活性なものであればいかなる溶剤を使用してもよい。このような有機溶剤としては、例えば、脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素類、ケトン類、アルコール類、エーテル類およびそれらのハロゲン化物であり、例えば、ブタン類、ペンタン類、ヘキサン類、ヘプタン類、オクタン類、ノナン類、デカン類、ドデカン類、シクロヘキサン、シクロペンタン、ベンゼン、トルエン、キシレン類、アセトン、メチルエチルケトン、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、塩化メチレン、クロロホルム等が挙げられる。これらの有機溶剤は単独もしくは2種類以上併用しても構わない。

【0076】中和剤としては、例えば、塩酸、リン酸、硝酸、ピロリン酸、酸性ピロリン酸ナトリウム、硫酸、亜リン酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム等の無機塩、ギ酸、酢酸、シュウ酸、酢酸、コハク酸、フタル酸、マレイン酸、サリチル酸、アジピン酸等の有機酸が挙げられ

(13)

特開平11-60723

る。これらの中和剤は単独もしくは2種類以上併用しても構わない。水層のpHが4以下、好ましくは3以下になるまで中和剤を添加する。水層のpHが4より大きいと不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体層と水層の分離時間が長くなる。

【0077】不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体層の水層からの回収は、遠心分離、静置分液など一般の液体同士の分離で用いられている方法が適用できる。水層にアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属化合物および中和剤が抽出されているが、分離した不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体層にも、微量の水、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属化合物、中和剤あるいは有機溶剤が含まれているので、前述した吸着剤、例えば、トミックスAD-600、トミックスAD-700（富田製薬製）、キョーワードシリーズ、例えばキョーワード400、キョーワード500、キョーワード600、キョーワード700（協和化学工業製）、MAGNESOL（DALLAS社製）等各種の商品名で市販されている吸着剤による処理を行った後に減圧脱水、脱有機溶剤処理を行い、不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体を精製することが好ましい。吸着剤を使用する際には、不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体100重量部に対して、通常0.01～3重量部の吸着剤を使用する。減圧処理の条件は特に限定されるものではないが、通常、50～160℃、圧力は50mmHg abs.（6650Pa）以下、好ましくは10mmHg abs.（1330Pa）以下の条件で、2時間～8時間行う。

【0078】このようにして得られた不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体の分子量は3000～30,000の範囲が好ましい。また、ポリオキシアルキレンポリオール触媒として使用したホスファゼニウム化合物由来のリンの含有量は100ppm以下が好ましい。より好ましくは、80ppm以下である。該重合体は不飽和基の反応性を利用してビニルモノマー等と共重合させ、硬化性樹脂あるいは硬化触媒を用いてゴム状弾性体にすることができる。あるいは高分子量の可塑剤として樹脂の改質剤としても使用できる。また、不飽和基末端を加水分解性ケイ素基に変換した加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体の原料として使用できる。

【0079】次に、加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体の製造方法について説明する。該重合体は、（工程3）ホスファゼニウム化合物を触媒として活性水素化合物にアルキレンオキサイドを付加重合したポリオキシアルキレンポリオールの製造工程、（工程4）工程3で得られたポリオキシアルキレンポリオールを60～100重量%含むポリオール中の水酸基を不飽和基に変換する工程、（工程5）工程4で得られた不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体を化学式

（1）または化学式（2）で表されるケイ素化合物の少なくとも1種の化合物と反応させる工程から製造される。

【0080】工程3および工程4は前述した工程1および工程2の方法と同様である。工程5において、化学式（1）あるいは化学式（2）で表される特定の構造を有したケイ素化合物と不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体を反応させる。化学式（1）中のR¹は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基またはハロゲン化炭化水素基で、R¹が2個以上存在する時は、R¹は互いに異なってもよい。有機基としては例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、アリル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、2-ブテニル、1-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2-メチル-1-ブチル、イソペンチル、tert-ペンチル、3-メチル-2-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、4-メチル-2-ペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、1-ヘプチル、3-ヘプチル、1-オクチル、2-オクチル、2-エチル-1-ヘキシル、tert-オクチル、ノニル、デシル、フェニル、4-トルイル、ベンジル、1-フェニルエチルまたは2-フェニルエチル等の脂肪族または芳香族の炭化水素基が挙げられる。ハロゲン化炭化水素基としては例えば、塩素原子、フッ素原子等を1個以上有する上記の炭素数のアルキル基が好ましい。さらに、R¹は、トリオルガノシロキシ基であってもよい。

【0081】化学式（1）中のXは水酸基または加水分解性基であり、Xが2個以上存在する時は、Xは互いに異なってもよい。Xの具体例を挙げると、例えば、水酸基、ハロゲン基、メトキシ基やエトキシ基等のアルコキシ基、アセトキシ基等のアシルオキシ基、アセトキシメート基やジメチルケトキシメート基等のケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等である。特に好ましいXは、メトキシ基やエトキシ基である。また、aは1～3の整数である。特に、Xが水酸基である場合には、aは1～2の整数、好ましくはaは1である。

【0082】化学式（1）で表される水素化ケイ素化合物としては、例えば、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、トリメチルシロキシジクロロシラン等のハロゲン化ケイ素化合物類や、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-ヘプタメチル-1, 1-ジメトキシテトラシロキサン等のアルコキシケイ素化合物類、メチルジアセトキシシラン、トリメチルシロキシメチルアセトキシシラン等のアシロキシケイ素化合物類、ビス（ジメチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（シクロヘキシルケトキシメート）メチルシラン、ビス（ジエチルケトキシメート）トリメチルシロキシシラン等のケトキシメー

(14)

特開平11-60723

トケイ素化合物類、ジメチルシラン、トリメチルシロキシメチルシラン、1, 1-ジメチル-2, 2-ジメチルジシロキサン等のケイ素化合物類、メチルトリ(イソプロペニルオキシ)シラン等のアルケニルオキシシラン類等が挙げられるが、これらの化合物に限定されるものではない。また、これらの化合物は単独もしくは2種類以上併用しても構わない。

【0083】化学式(1)で表されるケイ素化合物の使用量は不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体中の不飽和基1当量に対して、0.9~2.5モル、好ましくは0.9~2.2モル、最も好ましくは1.0~1.9モルである。不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体と化学式(1)で表されるケイ素化合物との反応は、通常、窒素、ヘリウム等の不活性ガスの存在下、従来公知の白金系化合物、ロジウム系化合物、パラジウム系化合物等の第VIII族遷移金属化合物を触媒として、反応温度40~130℃、反応スケールにもよるが1時間~8時間行う。この時は大気圧下もしくは加圧下でもよい。触媒は塩化白金酸、微粒子状白金、炭素粉末担体に吸着させた微粒子状白金、白金アルミナおよび白金-オレフィン錯体などが挙げられる。これらの触媒は不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体100重量部に対して、0.001~3重量部、好ましくは0.01~2重量部用いる。また、ケイ素化合物と反応させる不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体は分子量の異なる2種類以上の重合体を併用しても構わない。

【0084】前述した方法により得られた加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体中に残存している触媒は除去することが望ましい。触媒の除去方法は特に限定されるものでないが、一般的にはろ過、前述した吸着剤処理後のろ過等により行われる。また、触媒を溶液の形態で使用した場合には、減圧処理操作により溶媒を除去することが好ましい。また、未反応ケイ素化合物が存在しているときも、減圧処理操作等により回収する。加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体は空気中の水分により鎖延長反応もしくは架橋反応が進行するので、前述した操作後に、再度、減圧脱水操作を実施することが好ましい。

【0085】次に、化学式(2)で表されるケイ素化合物と不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体の反応について説明する。化学式(2)中の R^1 、Xおよびaは化学式(1)で詳述したものと同様である。化学式(2)中の R^2 は、炭素数1~20の2価の有機基で、Wはメルカプト基である。該ケイ素化合物と不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体との反応条件ならびに精製条件は前述した化学式(1)のケイ素化合物を用いる方法と同様である。

【0086】このような方法により製造された加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体中の、加水分解性基であるXの一部または全部をさらに他の加

水分解性基または水酸基に変換することができる。例えば、Xがハロゲン基の場合はアルコキシ基、アシルオキシ基、アミノオキシ基、アルケニルオキシ基あるいはヒドロキシル基等に変換することができる。加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体における1分子中の加水分解性ケイ素基の平均数は、1.6以上、特に1.9以上であることが好ましい。また、該重合体の分子量は作業性および得られる硬化物の物性を向上させるためには、3,000~35,000、好ましくは5,000~28,000、最も好ましくは5,000~25,000である。さらに、精製工程を経た加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体中のホスファゼニウム化合物由来のリンの含有量は100ppm以下、好ましくは80ppm以下である。加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体中のホスファゼニウム化合物由来のリンの含有量が100ppmより多くなると、該重合体の経時的な粘度変化が大きくなる。

【0087】次に、本発明の製造方法により得られた加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体を硬化成分とする湿気硬化性組成物について説明する。本発明の湿気硬化性組成物には、目的に応じて硬化触媒、帯電防止剤、シランカップリング剤等の物性改良剤、充填剤、補強剤、可塑剤、垂れ防止剤、着色剤、老化防止剤、難燃剤、含フッ素炭化水素化合物等の各種添加剤を配合してもよい。

【0088】硬化触媒とは、加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体をゴム状弾性を有する固体へと硬化させるための触媒であり、従来公知のシラン縮合触媒を使用することができる。このような触媒としては例えば、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫、ナフテン酸錫、ラウリン酸錫、フェルザチック酸錫等の錫カルボン酸塩類、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの反応物、ジブチル錫ジアセチルアセテート、アルミニウムトリアセチルアセテート、アルミニウムトリスエチルアセテート、ジイソプロポキシアルミニウム、エチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類、ジルコニウムテトラアセチルアセテート、チタンテトラアセチルアセテート等のキレート化合物類、オクチル酸鉛、ナフテン酸鉄、ビスマーストリス(ネオデカノエート)、ビスマーストリス(2-エチルヘキソエート)等のビスマス化合物類が挙げられる。さらに、ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシ

(15)

特開平11-60723

リレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1, 3-ジアザビシクロ(5, 4, 6)ウンデセン-7(以下、DBUと略する。)等のアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸塩が例示できる。また、これらのアミン系化合物とエポキシ樹脂との反応生成物や、アミノ基を有するケイ素化合物、例えば、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。これらの金属系およびアミン系化合物触媒は各々単独で使用してもよいし、2種類以上併用しても構わない。これらの硬化触媒は本発明の加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体100重量部に対して、通常、0.001~5重量部、好ましくは0.01~3重量部使用する。

【0089】帯電防止剤とは、静電気による硬化物表面への埃の付着を少なくするために用いられるものであり、従来公知の化合物を使用できる。例えば、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、グリセリン部分脂肪酸エステル、ソルビタン部分脂肪酸エステル等の非イオン系の帯電防止剤、アルキルスルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、アルキルサルフェート、アルキルホスフェート等のアニオン系帯電防止剤、第4級アンモニウムクロライド、第4級アンモニウムサルフェート、第4級アンモニウムナイトレート等のカチオン系の帯電防止剤、アルキルベタイン型、アルキルイミダゾリン型、アルキルアラニン型等の両性系の帯電防止剤、ポリビニルベンジル型カチオン、ポリアクリル酸型カチオン等の帯電性樹脂系の帯電防止剤が挙げられる。これらの帯電防止剤は本発明の加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体100重量部に対して、通常、0.01~10重量部、好ましくは0.1~8重量部使用する。

【0090】物性改良剤とは、硬化物の基材との接着性あるいは力学物性を改良するために使用する化合物を示し、通常、シランカップリング剤等が挙げられる。このような化合物としては例えば、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメト

キシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、トリメチルシラノール、ジフェニルメチルシラノール、ジメチルフェニルシラノール等が挙げられる。これらの物性改良剤は単独で使用してもよいし、2種類以上併用しても構わない。また、これらの物性改良剤は本発明の加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体100重量部に対して、通常、0.01~10重量部、好ましくは0.05~8重量部使用する。

【0091】充填剤としては、ヒュームドシリカ、シリカ、無水珪酸、カーボンブラック、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、タルク、酸化チタン、硫酸バリウム、ベントナイト、酸化第2鉄、水添ヒマシ油、ステアリン酸亜鉛などが挙げられる。これらの充填剤は単独で使用してもよいし、2種類以上併用しても構わない。また、その添加量は本発明の加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体100重量部に対して、通常、10~200重量部、好ましくは15~100重量部である。

【0092】補強剤としては、黒色フィラーのカーボンブラックや白色フィラーのホワイトカーボンやシリカ、ケイ酸塩であるカオリン、ベントナイト、無水微粉ケイ酸、バライト、石こう、骨粉、ドロマイトなどが挙げられる。これらの補強剤は単独で使用してもよいし、2種類以上併用しても構わない。また、その添加量は本発明の加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体100重量部に対して、通常、1~200重量部、好ましくは6~100重量部である。

【0093】可塑剤としてはジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジペンチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジオクチルアジペート、ブチルベンジルフタレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、ジオクチルセバケート、トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート、塩素化パラフィン、石油エーテル、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート等が、あるいは分子量4000~12,000の高分子量化合物が挙げられる。このような高分子量化合物としては、例えば、ポリオキシアルキレン化合物、ポリエステル化合物類、ポリスチレン、ポリ α -メチルスチレン、ポリ(スチレン-アクリロニトリル)コポリマー、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリブテン、あるいは本発明の不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体等が例示できる。これらの高分子量化合物は、水酸基、カルボキシル基等の親水性官能基が少ないものが好ましい。また、高分子量可塑剤を使用するときはその添加量は本発明の加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体100重量部に対して、0.1~6重量部である。これらの可塑剤は単独で使用してもよいし、2種類以上併用しても構わない。その添加量は本発明の加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体100重量部に対して、通

(16)

特開平11-60723

常0.1〜70重量部、好ましく1〜40重量部である。

【0094】垂れ防止剤としては、水添ヒマシ油化合物、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の化合物が挙げられる。その添加量は本発明の加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体100重量部に対して、通常0.01〜20重量部、好ましく0.1〜10重量部である。

【0095】着色剤としては、目的に応じて従来公知の無機顔料、有機顔料および染料等が使用できる。その添加量は本発明の加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体100重量部に対して、通常0.01〜30重量部、好ましく0.1〜20重量部である。

【0096】安定剤としては酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤等が挙げられる。酸化防止剤としては特に限定されず、例えば、ブチルヒドロキシアニソール、*t*-ブチルヒドロキシトルエン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3,9-ビス[2-[(3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオニロキシ]-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン、ジステアリルチオジプロピオネート等が挙げられる。紫外線吸収剤としては、*p*-*t*-ブチルフェニルサリシレート、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等が挙げられる。熱安定剤としては、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリラウリルホスファイトなどが挙げられる。これらの添加量は本発明の加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体100重量部に対して各々100〜8000ppmが好ましい。

【0097】難燃剤としては、例えば、トリス(2-クロロプロピル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(ジブロモプロピル)ホスフェート、トリス(2,2-クロロエチル)ホスフェート、ヘキサブROMシクロデカン、大八化学社製のCR-505およびCR-507、モンサント化学社製のPhosagard 2XC-20およびC-22-R、ストファー化学社製Fyrol-6、アンモニウムポリホスフェート、ジエチルビスヒドロキシエチルアミノエチルホスフェート、ジブロモプロパノール等が挙げられる。その使用量は本発明の加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体100重量部に対して0.05〜30重量部、好ましくは0.2〜20重量部である。

【0098】含フッ素炭化水素化合物としては、従来公知の炭素数1〜20個のパーフルオロ炭化水素基を有した化合物、あるいは該パーフルオロ炭化水素基にケイ素を

含む化合物が挙げられる。該化合物の使用量は本発明の加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体100重量部に対して、通常、0.01〜20重量部、好ましくは0.01〜15重量部である。また、本発明の加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体の経時的な粘度変化を抑制する目的で、該重合体にメタノール、エタノール等の低級アルコール、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン等のアルコキシシラン化合物を添加しても構わない。これらの化合物は単独で用いることもできるが、2種類以上併用しても良い。その使用量は本発明の加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体100重量部に対して0.001〜5重量部、好ましくは0.003〜4重量部である。

【0099】本発明の加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体に不活性な有機溶剤としては例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等が挙げられる。これらの有機溶剤は単独で用いることもできるが、2種類以上併用しても良い。その使用量は本発明の加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体100重量部に対して0.1〜30重量部、好ましくは0.5〜20重量部である。

【0100】さらに、本発明の加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体には目的に応じてビス(トリ-*n*-ブチルチン)オキシドなどの防かび剤、該重合体に不活性な有機溶剤、消泡剤などが使用できる。硬化物組成物を調整後、合成ゼオライト、活性アルミナおよびシリカゲル等の水分除去剤と接触させて、充分に水分を除去しておくことが好ましい。

【0101】前述した湿気硬化性組成物は、予めすべての配合成分を混合して密閉保存し、施工後に空気中の水分により硬化させる一液型硬化性組成物に適用できる。また、前述した各成分と水を予め配合した硬化剤と本発明の加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体に各種成分を配合した主剤とを使用前に混合する二液型硬化性組成物にも適用できる。

【0102】本発明の湿気硬化性組成物は、接着剤、粘着剤、塗料、コーティング剤、シーリング材、防水剤、注型弾性体、吹き付け剤等の各種用途に使用できる。

【0103】

【実施例】以下に本発明の実施例および比較例を示し、

(17)

特開平11-60723

本発明の態様を明らかにするが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。実施例、比較例のポリオキシアルキレンポリオールの水酸基価（以下、OHVと略する。単位：mg KOH/g）はJIS K-1557記載の方法により求めた。

【0104】ポリオキシアルキレンポリオールの合成において、以下のホスファゼニウム化合物をアルキレンオキサイドの重合触媒として使用した。ホスファゼニウム化合物（以下、P5NMe2OHと略する。）；Fluka社製のテトラキス〔トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ〕ホスホニウムクロライド $\{[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+\text{Cl}^-\}$ をMILLI-Q Labo（日本ミリポア・リミテッド製、小型超純水装置）により比抵抗値16MΩ-cmに調整した水（以降、超純水と略する。）により2.5重量%水溶液に調製した。次いで、1N-水酸化ナトリウム水溶液により交換基を水酸基型にしたイオン交換樹脂レバチットMP-500（バイエル社製）を充填したポリカーボネート製円筒状カラムにテトラキス〔トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ〕ホスホニウムクロライドの2.5重量%水溶液を23℃、SV（Space Velocity）0.7（1/hr）でカラム底部より上昇流で通液し、テトラキス〔トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ〕ホスホニウムヒドロキシドにイオン交換を行った。更に、該イオン交換樹脂を充填したカラムに超純水を通液し、カラムに残存しているホスファゼニウム化合物の回収を行った。その後、テトラキス〔トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ〕ホスホニウムヒドロキシドの水溶液を80℃、減圧度60mmHg abs.（7980Pa）の条件下で2時間、更に80℃、1mmHg abs.（133Pa）の条件で7時間減圧脱水処理を行うことにより、粉末のテトラキス〔トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ〕ホスホニウムヒドロキシド $\{[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+\text{OH}^-\}$ を得た。乾燥後の該化合物の重量測定から求めた収率は97%であった。重ジメチルホルムアミド溶液によるテトラメチルシランを内部標準とした¹H-NMR（日本電子製400MHz NMR）の化学シフトは2.6ppm（d, J=9.9Hz、72H）であった。元素分析値はC 38.28、H 9.82、N 29.43、P 19.94（理論値C 38.09、H 9.72、N 29.61、P 20.46）であった。該ホスファゼニウム化合物は化学式（2）においてa, b, c, dの順に（1, 1, 1, 1）で、Rがメチル基であり、Q⁻がOH⁻のヒドロキシアニオンである。

【0105】本発明のホスファゼニウム化合物との比較には、USP5, 144, 093（カラム4、52行〜カラム5、4行）に記載されている複金属シアン化物錯体 $[\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2.48\text{DME} \cdot 4.6$

$5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.94\text{ZnCl}_2$ ；以降、DMCと略する。DMEとはジメトキシエタンの略号である。）ならびにケメタル社製の水酸化セシウム（50重量%水酸化セシウム水溶液の形態）をアルキレンオキサイドの重合触媒とした。さらに比較例において、特許-02558165号公報記載の分子量増大反応により高分子量化したオキシアルキレンオキサイド重合体を合成し加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体の調製を行った。

【0106】ポリオキシアルキレンポリオール、不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体ならびに加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体の合成装置は、攪拌機、温度計、圧力計、窒素装入口およびモノマーであるアルキレンオキサイド装入口を装着した内容積1.0Lおよび2.5Lの耐圧製オートクレーブ（日東高圧製）を使用した。以下、該合成装置をオートクレーブと略する。

【0107】実施例、比較例の不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体の末端不飽和基の濃度（単位：モル%）は、日本電子製400MHz¹H核磁気共鳴（NMR）装置を用い、重クロロホルムを溶媒として測定を行った。不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体の数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCと略する。）により測定を行った。以下に測定条件を示す。測定および解析装置：島津製作所（株）製LC-6Aシステム
検出器：島津製作所（株）製RID-6A 示差屈折計
分離カラム：昭和電工（株）製Shodex GPC KFシリーズ、KF-801、802、802.5、803の4本直列

溶離液：液体クロマトグラム用テトラヒドロフラン
液流量：0.8ml/min、カラム温度：40℃
さらに、実施例、比較例の加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体の粘度（以下、ηと略する。単位：poise/25℃）はJIS K-7301記載の方法により求めた。

【0108】実施例1

ポリアルキレンオキサイド重合体A

攪拌装置、窒素導入管および温度計を装備した500mlの4つ口フラスコにジプロピレングリコール1モルに対して0.020モルのP5NMe2OHと0.04モルのトルエンを加え、窒素をキャピラリー管で導入しながら85℃、20mmHg abs.（2660Pa）の条件で3時間、減圧脱水、脱トルエン操作を行った。その後、フラスコ内容物をオートクレーブに仕込み、窒素置換を行った後、10mmHg abs.（1330Pa）の減圧状態から反応温度110℃で、反応時の最大圧力が5kgf/cm²（490kPa）の条件でOHVが14.0mg KOH/gになるまでプロピレンオキサイドの多段付加重合を行った。オートクレーブの内圧

(18)

特開平11-60723

の変化が無くなった時点で105℃、10mmHg abs. (1330 Pa) の条件で30分間減圧処理を行い、粗製ポリオキシアルキレンポリオールを得た。粗製ポリオキシアルキレンポリオール中のホスファゼニウム化合物を塩酸(8重量%の水溶液の形態)で中和し、OHVを測定した結果、14.1mg KOH/gであった。次いで、ホスファゼニウム化合物を含んだ状態の粗製ポリオキシアルキレンポリオール中の水酸基1当量に対して1.02当量のナトリウムメトキシド〔和光純薬(株)製、28%のメタノール溶液の形態〕を加え、オートクレーブ内の窒素置換を行った後、130℃、1mmHg abs. (133 Pa) の条件で、3時間減圧脱メタノール操作を行いポリオール中の水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。45℃に降温した後、粗製ポリオキシアルキレンポリオール中の水酸基1当量に対して1.1当量のアリルクロライド〔和光純薬(株)製〕を装入し、130℃に升温し、同温度で3時間反応を行った。その後、100℃に降温し、同温度で10mmHg abs. (1330 Pa) 以下の条件で30分間減圧処理を行い、粗製不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体を得た。オートクレーブから該重合体を取り出し、攪拌機を装着した5リットルの分液ロートに該重合体100重量部に対して300重量部のイオン交換水を装入し、充分攪拌を行った後に300重量部のn-ヘキサンを添加し、さらに20分間攪拌を行った。次いで、水層のpHが2.9になるまでリン酸(75.1重量%の水溶液の形態)を添加した後、1時間攪拌を行い、静置分液を行った。その後、水層部を除去し、吸着剤であるKW-700SN〔協和化学工業(株)製〕を該重合体100重量部に対して5重量部加え、3時間攪拌を行った。アドバンテック東洋株式会社製の5Cろ紙(保持粒径1μ)によりろ過を行い吸着剤を除去した後、105℃、10mmHg abs. (1330 Pa) 以下の条件で4時間減圧乾燥を行い、不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体の回収を行った。GPCによる数平均分子量は8250、NMRによる末端不飽和率は98.0モル%であった。次に得られた不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体をオートクレーブに仕込み窒素置換を行った後、該重合体100重量部に対して2.83重量部のメチルジメトキシシランならびにヘキサクロロ白金酸・6水和物〔和光純薬(株)製〕の1.3M-イソプロパノール溶液を0.05重量部加え、100℃、3時間の反応を行った。その後、同温度にて10mmHg abs. (1330 Pa) 以下の条件で1時間減圧処理を行った後、該重合体100重量部に対して2重量部の吸着剤KW-500〔協和化学工業(株)製〕を添加し、2時間攪拌を行った。次いで、アドバンテック東洋株式会社製の5Cろ紙(保持粒径1μ)により減圧ろ過を行い、加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体の精製を行った。加水分

解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体の粘度(η)は158poise/25℃であった。

【0109】実施例2

ポリアルキレンオキサイド重合体B

攪拌装置、窒素導入管および温度計を装備した500mlの4つ口フラスコにジプロピレングリコール1モルに対して0.022モルのP5NMe2OHと0.08モルのトルエンを加え、窒素をキャピラリー管で導入しながら85℃、20mmHg abs. (2660 Pa) の条件で4時間、減圧脱水、脱トルエン操作を行った。その後、フラスコ内容物をオートクレーブに仕込み、窒素置換を行った後、10mmHg abs. (1330 Pa) の減圧状態から反応温度110℃で、反応時の最大圧力が5kgf/cm² (490kPa) の条件でOHVが11.0mg KOH/gになるまでプロピレンオキサイドの多段付加重合を行った。オートクレーブの内圧の変化が無くなった時点で105℃、10mmHg abs. (1330 Pa) の条件で30分間減圧処理を行い、粗製ポリオキシアルキレンポリオールを得た。ホスファゼニウム化合物を塩酸(8重量%の水溶液の形態)で中和し、OHVを測定した結果、11.3mg KOH/gであった。次いで、ホスファゼニウム化合物を含んだ状態の粗製ポリオキシアルキレンポリオール中の水酸基1当量に対して1.02当量のナトリウムメトキシド〔和光純薬(株)製、28%のメタノール溶液の形態〕を加え、オートクレーブ内の窒素置換を行った後、130℃、1mmHg abs. (133 Pa) の条件で、4時間減圧脱メタノール操作を行いポリオール中の水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。45℃に降温した後、粗製ポリオキシアルキレンポリオール中の水酸基1当量に対して1.2当量のアリルクロライド〔和光純薬(株)製〕を装入し、130℃に升温し、同温度で3時間反応を行った。その後、100℃に降温し、同温度で10mmHg abs. (1330 Pa) 以下の条件で30分間減圧処理を行い、粗製不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体を得た。オートクレーブから該重合体を取り出し、攪拌機を装着した5リットルの分液ロートに該重合体100重量部に対して400重量部のイオン交換水を装入し、充分攪拌を行った後に400重量部のn-ヘキサンを添加し、さらに20分間攪拌を行った。次いで、水層のpHが2.5になるまで硫酸(5重量%の水溶液の形態)を添加した後、3時間攪拌を行い、静置分液を行った。その後、水層部を除去し、吸着剤であるKW-700SN〔協和化学工業(株)製〕を該重合体100重量部に対して6重量部加え、3時間攪拌を行った。アドバンテック東洋株式会社製の5Cろ紙(保持粒径1μ)によりろ過を行い吸着剤を除去した後、105℃、10mmHg abs. (1330 Pa) 以下の条件で4時間減圧乾燥を行い、不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体の回収を行った。GPCに

(19)

特開平11-60723

よる数平均分子量は11,300、NMRによる末端不飽和率は97.5モル%であった。次に得られた不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体をオートクレーブに仕込み窒素置換を行った後、該重合体100重量部に対して2.07重量部のメチルジメトキシシランならびにヘキサクロロ白金酸・6水和物〔和光純薬(株)製〕の1.3M-イソプロパノール溶液を0.05重量部加え、100℃、4時間の反応を行った。その後、同温度にて10mmHg abs. (1330Pa)以下の条件で1時間減圧処理を行った後、50℃に降温し、該重合体100重量部に対して5重量部の吸着剤KW-500〔協和化学工業(株)製〕、50重量部のn-ヘキサンならびに10重量部のイオン交換水を添加し、2時間撹拌を行った。次いで、アドバンテック東洋株式会社製の5Cろ紙(保持粒径1 μ)により減圧ろ過を行い、105℃、10mmHg abs. (1330Pa)以下の条件で3時間の減圧脱ヘキサン、脱水を行い加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体の精製を行った。加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体の粘度(η)は210poise/25℃であった。以下に比較例を示す。比較例1はアルキレンオキサイドの重合触媒として前述した複金属シアン化物錯体(DMC)を用いた。DMCを触媒として重合開始剤である活性水素化合物(本比較例では、ジプロピレングリコールを用いた。)にアルキレンオキサイドの付加重合を試みたが、特開平4-59825号公報に記載されているようにプロピレンオキサイドが付加されていない活性水素化合物へのアルキレンオキサイドの付加重合は困難であったため、水酸化カリウムを触媒としたポリオキシアルキレンポリオールを開始剤とし、次いで、DMC触媒を用いてポリオキシアルキレンポリオールの合成を行った。

【0110】比較例1

ポリアルキレンオキサイド重合体C

プロピレングリコールにプロピレンオキサイドを付加したポリプロピレンポリオールDiol400〔三井東圧化学(株)製〕100重量部に対して0.03重量部の複金属シアン化物錯体(DMC)を添加し、105℃、10mmHg abs. (1330Pa)以下の条件で3時間減圧脱水を行った。次に、オートクレーブに該化合物を仕込み、窒素置換を行った後、10mmHg abs. (1330Pa)の減圧状態から反応温度110℃、反応時の最大圧力4kgf/cm² (392kPa)の条件でOHV14.0mgKOH/gになるまでプロピレンオキサイドの多段階付加重合を行い、DMCを含有している粗製ポリオキシプロピレンポリオールを得た。該ポリオキシプロピレンポリオール100重量部に対して2.8重量部の30重量%のカリウムメチラート(KOMe)のメタノール溶液を添加し、脱メタノール反応を90℃、20mmHg abs. (2660Pa)

の条件で2時間行った。その後、水を3重量部とAD-600NS〔富田製薬(株)製〕を5重量部加え、90℃、窒素雰囲気下で2時間撹拌し、アドバンテック東洋株式会社製の5Cろ紙(保持粒径1 μ)を用いて減圧ろ過を行った。ろ過後、120℃、10mmHg abs.

(1330Pa)以下の条件で2時間減圧脱水を行い、DMCの除去処理を行った。DMC除去操作後のポリオキシアルキレンポリオールのOHVは14.2mgKOH/gであった。次いで、DMCを含有している粗製ポリオキシアルキレンポリオール中の水酸基1当量に対して1.02当量のナトリウムメトキシド〔和光純薬(株)製、28%のメタノール溶液の形態〕を加え、オートクレーブ内の窒素置換を行った後、130℃、1mmHg abs. (133Pa)の条件で、3時間減圧脱メタノール操作を行いポリオール中の水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。45℃に降温した後、粗製ポリオキシアルキレンポリオール中の水酸基1当量に対して1.1当量のアリルクロライド〔和光純薬(株)製〕を装入し、130℃に昇温し、同温度で3時間反応を行った。その後、100℃に降温し、同温度で10mmHg abs. (1330Pa)以下の条件で30分間減圧処理を行い、粗製不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体を得た。オートクレーブから該重合体を取り出し、撹拌機を装着した5リットルの分液ロートに該重合体100重量部に対して300重量部のイオン交換水を装入し、充分撹拌を行った後に300重量部のn-ヘキサンを添加し、さらに20分間撹拌を行った。次いで、水層のpHが2.5になるまでリン酸(75.1重量%の水溶液の形態)を添加した後、1時間撹拌を行い、静置分液を行った。その後、水層部を除去し、吸着剤であるKW-700SN〔協和化学工業(株)製〕を該重合体100重量部に対して5重量部加え、3時間撹拌を行った。アドバンテック東洋株式会社製の5Cろ紙(保持粒径1 μ)によりろ過を行い吸着剤を除去した後、105℃、10mmHg abs. (1330Pa)以下の条件で4時間減圧乾燥を行い、不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体の回収を行った。GPCによる数平均分子量は8080、NMRによる末端不飽和率は96.8モル%であった。次に得られた不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体をオートクレーブに仕込み窒素置換を行った後、該重合体100重量部に対して2.89重量部のメチルジメトキシシランならびにヘキサクロロ白金酸・6水和物〔和光純薬(株)製〕の1.3M-イソプロパノール溶液を0.05重量部加え、100℃、3時間の反応を行った。その後、同温度にて10mmHg abs. (1330Pa)以下の条件で1時間減圧処理を行った後、該重合体100重量部に対して2重量部の吸着剤KW-500〔協和化学工業(株)製〕を添加し、2時間撹拌を行った。次いで、アドバンテック東洋株式会社製の5Cろ紙(保持粒径1

(20)

特開平11-60723

μ)により減圧ろ過を行い、加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体の精製を行った。加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体の粘度(η)は198 poise/25℃であった

【0111】比較例2

ポリアルキレンオキサイド重合体D

攪拌装置、窒素導入管および温度計を装備した500mlの4つ口フラスコにジプロピレングリコール1モルに対して0.36モルの水酸化セシウム(50重量%の水酸化セシウム水溶液の形態)を加え、窒素をキャピラリー管で導入しながら105℃、10mmHg abs.

(1330Pa)以下の条件で3時間、減圧脱水を行った。その後、フラスコ内容物をオートクレーブに仕込み、窒素置換を行った後、10mmHg abs. (1330Pa)の減圧状態から反応温度110℃、反応時の最大圧力が5 kgf/cm² (490 kPa)の条件でOHVが14.0 mg KOH/gになるまでプロピレンオキサイドの多段付加重合を行った。オートクレーブの内圧の変化が無くなった時点で105℃、10mmHg abs. (1330Pa)の条件で20分間減圧処理を行い、粗製ポリオキシアルキレンポリオールを得た。粗製ポリオキシアルキレンポリオール中のセシウムを塩酸(8重量%の水溶液の形態)で中和し、OHVを測定した結果、14.6 mg KOH/gであった。次いで、セシウムを含んだ状態の粗製ポリオキシアルキレンポリオール中の水酸基1当量に対して1.02当量のナトリウムメトキシド〔和光純薬(株)製、28%のメタノール溶液の形態〕を加え、オートクレーブ内の窒素置換を行った後、130℃、1mmHg abs. (133Pa)の条件で、3時間減圧脱メタノール操作を行いポリオール中の水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。45℃に降温した後、粗製ポリオキシアルキレンポリオール中の水酸基1当量に対して1.1当量のアリクロライド〔和光純薬(株)製〕を装入し、130℃に昇温し、同温度で3時間反応を行った。その後、100℃に降温し、同温度で10mmHg abs. (1330Pa)以下の条件で30分間減圧処理を行い、粗製不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体を得た。オートクレーブから該重合体を取り出し、攪拌機を装着した5リットルの分液ロートに該重合体100重量部に対して300重量部のイオン交換水を装入し、充分攪拌を行った後に300重量部のn-ヘキサンを添加し、さらに20分間攪拌を行った。次いで、水層のpHが2.9になるまでリン酸(75.1重量%の水溶液の形態)を添加した後、1時間攪拌を行い、静置分液を行った。その後、水層部を除去し、吸着剤であるKW-700SN〔協和化学工業(株)製〕を該重合体100重量部に対して5重量部加え、3時間攪拌を行った。アドバンテック東洋株式会社製の5Cろ紙(保持粒径1 μ)によりろ過を行い吸着剤を除去した後、105℃、10mmHg

abs. (1330Pa)以下の条件で4時間減圧乾燥を行い、不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体の回収を行った。GPCによる数平均分子量は7950、NMRによる末端不飽和率は97.6モル%であった。次に得られた不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体をオートクレーブに仕込み窒素置換を行った後、該重合体100重量部に対して2.94重量部のメチルジメトキシシランならびにヘキサクロロ白金酸・6水和物〔和光純薬(株)製〕の1.3M-イソプロパノール溶液を0.05重量部加え、100℃、3時間の反応を行った。その後、同温度にて10mmHg abs. (1330Pa)以下の条件で1時間減圧処理を行った後、該重合体100重量部に対して2重量部の吸着剤KW-500〔協和化学工業(株)製〕を添加し、2時間攪拌を行った。次いで、アドバンテック東洋株式会社製の5Cろ紙(保持粒径1 μ)により減圧ろ過を行い、加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体の精製を行った。加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体の粘度(η)は162 poise/25℃であった

【0112】比較例3

ポリアルキレンオキサイド重合体E

平均分子量3200のポリオキシプロピレングリコール〔三井東圧化学(株)製Diol-3200〕640gを窒素置換したオートクレーブに装入し、次いで、ナトリウムメトキシド〔和光純薬(株)製、28%のメタノール溶液の形態、以下同様〕17.32gを加え、さらにオートクレーブ内の窒素置換を行った後、130℃、1mmHg abs. (133Pa)の条件で、2時間減圧脱メタノール操作を行いポリオール中の水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。オートクレーブ内の圧力が1mmHg abs. (1330Pa)の状態ではジクロロメタン10.2gを加え、130℃で4時間の反応を行った。次いで、ナトリウムメトキシド5.78gを加え、130℃、1mmHg abs. (133Pa)の条件で1時間、減圧脱メタノール操作を行った後、同圧力の状態でアリクロライド16.0gを加え、130℃で2時間反応を行った。反応終了後、オートクレーブから該重合体を取り出し、攪拌機を装着した5リットルの分液ロートに該重合体100重量部に対して300重量部のイオン交換水を装入し、充分攪拌を行った後に300重量部のn-ヘキサンを添加し、さらに20分間攪拌を行った。次いで、水層のpHが2.9になるまでリン酸(75.1重量%の水溶液の形態)を添加した後、1時間攪拌を行い、静置分液を行った。その後、水層部を除去し、吸着剤であるKW-700SN〔協和化学工業(株)製〕を該重合体100重量部に対して5重量部加え、3時間攪拌を行った。アドバンテック東洋株式会社製の5Cろ紙(保持粒径1 μ)によりろ過を行い吸着剤を除去した後、105℃、10mmHg abs. (1

(21)

特開平11-60723

330Pa)以下の条件で4時間減圧乾燥を行い、不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体の回収を行った。GPCによる数平均分子量は7980、NMRによる末端不飽和率は97.5モル%であった。次に得られた不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体をオートクレーブに仕込み窒素置換を行った後、該重合体100重量部に対して2.93重量部のメチルジメトキシシランならびにヘキサクロロ白金酸・6水和物〔和光純薬(株)製〕の1.3M-イソプロパノール溶液を0.05重量部加え、100℃、3時間の反応を行った。その後、同温度にて10mmHg abs. (1330Pa)以下の条件で1時間減圧処理を行った後、該重合体100重量部に対して2重量部の吸着剤KW-500〔協和化学工業(株)製〕を添加し、2時間撹拌を行った。次いで、アドバンテック東洋株式会社製の5Cろ紙(保持粒径1 μ)により減圧ろ過を行い、加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体の精製を行った。加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体の粘度(η)は189poise/25℃であったさらに、本発明のホスファゼニウム化合物によるポリオキシアルキレンポリオール生産性を調べる目的で、プロピレンオキサライドの重合活性の比較を行った。複金属シアン化物錯体(DMC)は錯体構造を形成しているため、詳細なアルキレンオキサライドの重合活性点は不明である。そこで、実施例で用いたホスファゼニウム化合物(P5NMe2OH)と比較例で用いた水酸化セシウム(CsOH)でのプロピレンオキサライドの重合活性を求めた。プロピレンオキサライド重合前に重合開始剤中に存在している触媒のモル数を求める(以降、この値をaモルと略する)。次に、目標のOHVになるまで反応させたプロピレンオキサライドの量(以降、この値をbgと略する)、および反応時間〔以降、この値をc分(min.)と略する。〕を求める。bgをaモルならびにcmin.で割った値をプロピレンオキサライドの重合活性(単位; g/mol·min.)とする。重合開始剤

はジプロピレングリコールを用いた。このようにして求めたP5NMe2OHによる反応温度80℃におけるプロピレンオキサライド重合活性は、490g/mol·min. (実施例3)、CsOHでは8.7g/mol·min. (比較例4)であった。

【0113】実施例、比較例で得られた加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体を金属製容器に窒素雰囲気下で密閉し、50℃のオーブンに30日間保管し、製造直後の粘度と比較を行った。実施例、比較例で得られたポリオキシアルキレンポリオール(以下、ポリオールと略する。)の水酸基価(OHVと略する。)、ならびに不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体(以下、不飽和重合体と略する。)の数平均分子量(以下、Mnと略する。)、末端不飽和率(単位; モル%)ならびに加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサライド重合体(以下、加水分解性重合体と略する。)の製造直後および50℃で30日間放置後の粘度(η と略する。単位; poise/25℃)を〔表1〕にまとめた。さらに、ホスファゼニウム化合物、水酸化セシウム触媒によるプロピレンオキサライドの重合活性(単位; g/mol·min.)を〔表2〕に示した。〔表1〕において、開始剤でDPGはジプロピレングリコールを、Diol400はプロピレングリコールにアルキレンオキサライドを付加重合したポリオールを、Diol3200はプロピレングリコールにアルキレンオキサライドを付加重合した平均分子量3200のポリオールの略号である。また、プロピレンオキサライドをPOと略する。触媒として用いたホスファゼニウム化合物をPZと、複金属シアン化物錯体をDMCと、水酸化セシウムをCsOHと略する。比較例3では分子量増大反応によって合成した不飽和基末端ポリアルキレンオキサライド重合体ならびに加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサライド重合体を示す。

【0114】

【表1】

		実施例		比較例		
		1	2	1	2	3
ポリアルキレンオキサイド重合体		A	B	C	D	E
ポリオールを開始剤		DPG	DPG	Diol400	DPG	分子量 増大 反応
ポリオールの製造触媒		PZ	PZ	DMC	CsOH	
PO 重合温度 (°C)		110	110	110	110	
OHV (mgKOH/g)		14.1	11.3	14.2	14.6	未測定
不飽和重合体の Mn		8250	11300	8080	7950	7980
末端不飽和率 (モル%)		98.0	97.5	96.8	97.6	97.5
加水分解性重合体の η (poise/25°C)	製造直後	158	210	198	162	189
	50 °C、30 日後	173	230	350	195	230

【 0 1 1 5 】
【表 2】

	実施例	比較例
	3	4
ポリオール製造触媒	PZ	CsOH
PO 重合活性 (g/mol・min.)	490	8.7

実施例、比較例より本発明のホスファゼニウム化合物を触媒としたポリオキシアルキレンポリオールを用い不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体を合成後、さらに特定の加水分解性ケイ素化合物と反応させた加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体は、複金属シアン化物錯体（DMC）、水酸化セシウム（CsOH）ならびに分子量増大反応を用いた系と比較して粘度が低く、50℃で30日間放置後の粘度の変化が少ない。特に、DMCを触媒として製造された加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体の経時的な粘度は大きい（比較例1）。本発明の製造方法で得られた加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体は従来の重合体と比較して粘度が低いため、可塑剤、有機溶剤などの低減が可能である上、作業性に優れている。さらに、本発明のホスファゼニウム化合物によるプロピレンオキサイドの重合活性は水酸化セシウム系より高く、ポリオキシアルキレンポリオールおよびポリアルキレンオキサイド重合体の生産性に優れている。

【 0 1 1 6 】次に、本発明の加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体の効果を明らかにするた

め、一液型硬化物を調製し、力学物性および外観の評価を行った。本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例4～5、比較例5～7

実施例、比較例で得られた加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体100重量部に対して、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン1.5重量部、炭酸カルシウム〔三共製粉（株）製、商品名エスカロン#2000〕150重量部、ジオクチルフタレート〔協和発酵工業（株）製〕55重量部、硬化ヒマシ油〔伊藤製油（株）製、商品名：カスターワックス〕5重量部、フェノール系老化防止剤〔大内新興化学（株）製、商品名：ノクラック-SP〕1重量部、オクチル酸錫4gならびにラウリルアミンの50重量%のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液2gを高粘度用混合ミキサーを装着した攪拌機に装入し、十分に攪拌を行った。次いで、該硬化性組成物をペイントロールに装入し、厚さ3mmのシートを調製した。その後、23℃、相対湿度65%の恒温室で1週間放置し、物性測定を行った。力学物性はJIS A-5758に従って実施した。硬化性組成物の硬化性は方法により測定を行った。さらに、硬化物の表面のタック（べとつき）を指触により評価した。タックがない時は○で、ややタックがある時は△で、タックが大きい時は×で評価した。〔表3〕に物性測定結果を示す。

【 0 1 1 7 】
【表 3】

(23)

特開平11-60723

		実施例		比較例		
		4	5	5	6	7
加水分解性重合体		A	B	C	D	E
硬化物の物性	50%モジュラス (kgf/cm ²)	1.3	1.1	2.7	2.3	2.4
	引張強度 (kgf/cm ²)	5.9	6.4	7.2	6.8	6.9
	伸び (%)	790	840	360	385	340
	表面のタック	○	○	△	△	×

実施例、比較例より、本発明のホスファゼニウム化合物を触媒としたポリオキシアルキレンポリオールを用いた加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体による硬化物は、複金属シアン化物錯体（DMC）、水酸化セシウム（CsOH）を触媒とした系と比較して、柔軟で高伸長性である。また、本発明のポリオキシアルキレンポリオールを用いた系では、硬化物のタック（べとつき）が少なく、表面の汚染性が少ない。

【0118】

【発明の効果】実施例、比較例より、本発明のホスファゼニウム化合物を触媒としたポリオキシアルキレンポリオールを用い不飽和基末端ポリアルキレンオキサイド重合体を合成後、さらに特定の加水分解性ケイ素化合物と反応させた加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体は、複金属シアン化物錯体（DMC）、水酸化セシウム（CsOH）ならびに分子量増大反応を用いた系と比較して粘度が低く、50℃で30日間放置後の粘度の変化が少ない。特に、DMCを触媒として製造された加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体の経時的な粘度は大きい（比較例1）。本発明

の製造方法で得られた加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体は、従来の重合体と比較して粘度が低いため、可塑剤、有機溶剤などの低減が可能である上、作業性に優れている。さらに、本発明のホスファゼニウム化合物によるプロピレンオキサイドの重合活性は水酸化セシウム系より高く、ポリオキシアルキレンポリオールおよびポリアルキレンオキサイド重合体の生産性に優れている。さらに、本発明のホスファゼニウム化合物を触媒としたポリオキシアルキレンポリオールを用いた加水分解性ケイ素基含有ポリアルキレンオキサイド重合体による硬化物は、複金属シアン化物錯体（DMC）、水酸化セシウム（CsOH）を触媒とした系と比較して、柔軟で高伸長性である。また、本発明のポリオキシアルキレンポリオールを用いた系では、硬化物のタック（べとつき）が少なく、表面の汚染性が少ない。これらの特徴により、本発明のポリアルキレンオキサイド重合体はエラストマー、接着剤、粘着剤、塗料、コーティング剤、シーリング材、防水剤、注型弾性体、吹き付け剤等の広範囲な分野にわたって利用が可能である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
C08L 71/02

識別記号

FI
C08L 71/02

(72)発明者 高木 卯三治
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 青木 正昭
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 伊豆川 作
愛知県名古屋市中区丹後通2丁目1番地
三井東圧化学株式会社内